

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 JS17602-PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2005/009128	国際出願日 (日.月.年) 19.05.2005	優先日 (日.月.年) 21.05.2004
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. H01L21/027(2006.01), G03F7/38(2006.01)		
出願人 (氏名又は名称) JSR株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a. 附属書類は全部で 9 ページである。

補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙 (PCT規則70.16 及び実施細則第607号参照)

第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b. 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。
(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

第I欄 国際予備審査報告の基礎
 第II欄 優先権
 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 第IV欄 発明の単一性の欠如
 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 第VI欄 ある種の引用文献
 第VII欄 国際出願の不備
 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 25.11.2005	国際予備審査報告を作成した日 01.03.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岩本 勉 電話番号 03-3581-1101 内線 3274
	2M 9355

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

- 出願時の言語による国際出願
 出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
 国際公開 (PCT規則12.4(a))
 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条 (PCT14条) の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

- 出願時の国際出願書類

- 明細書

第 1-75	ページ、出願時に提出されたもの
第 _____	ページ*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	ページ*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

- 請求の範囲

第 _____	項、出願時に提出されたもの
第 1-24	項*、PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
第 _____	項*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	項*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

- 図面

第 _____	ページ/図、出願時に提出されたもの
第 _____	ページ/図*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの
第 _____	ページ/図*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

- 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input checked="" type="checkbox"/> 請求の範囲	第 25	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則 70.2(c))

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 請求の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表 (具体的に記載すること)	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること)	_____	

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-24	有
	請求の範囲	無
進歩性 (I S)	請求の範囲 1-24	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 1-24	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

・請求の範囲 1-24

請求の範囲 1-24 に係る発明は、国際調査報告で引用された文献に対して新規性及び進歩性を有する。特に、液浸方式の投影露光装置に用いられる液浸露光用液体が、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物であり、かつ波長 193 nm における光路長 1 mmあたりの放射線透過率が 70 %以上、D線の屈折率が 1.4 以上であることは、国際調査報告で引用された何れの文献にも記載されておらず、しかも当業者といえども容易に想到し得ないものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第VI欄 ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則 70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日、月、年)	出願日 (日、月、年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日、月、年)
JP 2005-072230 A 「E, X」	17.03.2005	25.08.2003	

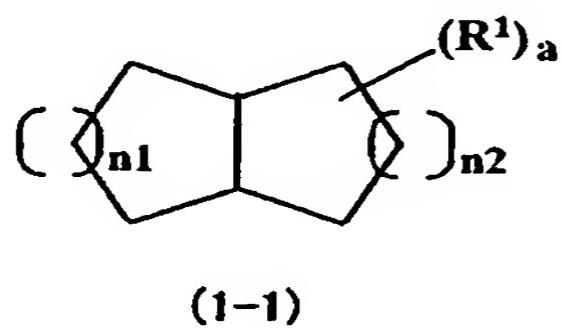
2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則 70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日、月、年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日、月、年)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

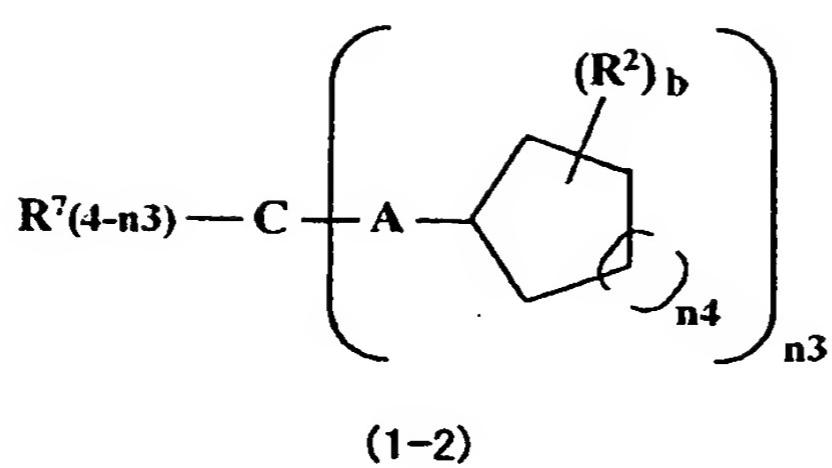
請求の範囲

- [1] 投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体であって、該液体は、前記液浸露光装置が作動する温度領域において液体であり、脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物を含む液体であり、前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物は、波長193 nmにおける光路長1 mmあたりの放射線透過率が70%以上、D線の屈折率が1.4以上であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [2] 前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物が下記式(1-1)ないし式(1-9)から選ぶれる少なくとも1つの化合物であることを特徴とする請求項1記載の液浸露光用液体。
- [化1]



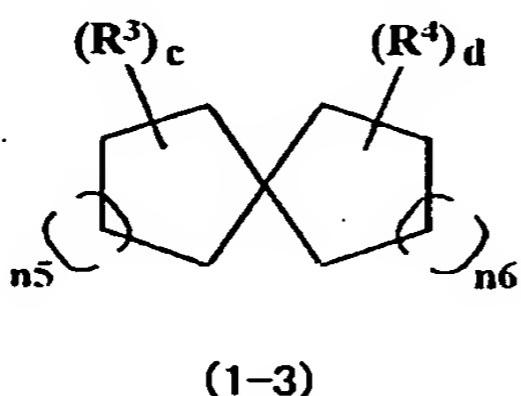
(式(1-1)において、R¹は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、n₁、n₂はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、aは0～10の整数を表し、R¹が複数存在する場合、そのR¹は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR¹が相互に結合して環構造を形成してもよい。)

[化2]



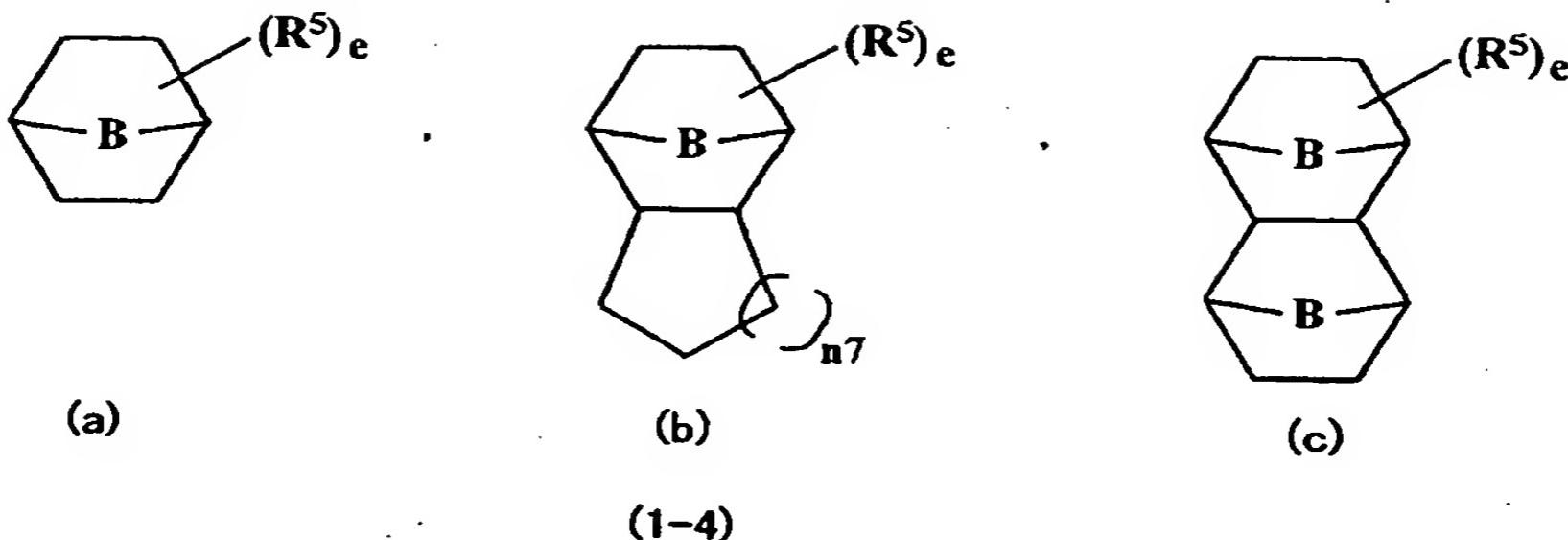
(式(1-2)において、Aは単結合または炭素数1～10のアルキル基で置換されてもよいメチレン基もしくは炭素数1～10のアルキル基で置換されてもよい炭素数2～14のアルキレン基を表し、R²は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、R⁷は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換アルキル基を表し、R⁷が複数存在する場合、そのR⁷は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR⁷が相互に結合して環構造を形成してもよく、n3は2～4の整数を表し、n4は1～3の整数を表し、bは0から6の整数を表し、R²が複数存在する場合、そのR²は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR²が相互に結合して環構造を形成してもよい。)

[化3]



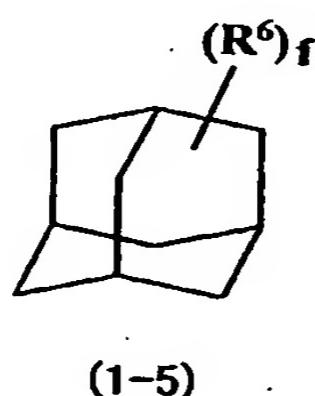
(式(1-3)において、R³およびR⁴は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、R³およびR⁴がそれぞれ複数存在する場合、そのR³およびR⁴はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR³およびR⁴がそれぞれ単独でまたは相互に結合して環構造を形成してもよく、n5およびn6は1～3の整数を表し、cおよびdは0～8の整数を表す。)

[化4]



(式(1-4)における(a)、(b)、(c)において、Bはメチレン基またはエチレン基を表し、 R^5 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、eは0～10の整数を表し、 n_7 は1～3の整数を表し、 R^5 が複数存在する場合、その R^5 は同一でも異なっていてもよく、2つ以上の R^5 が相互に結合して環構造を形成してもよい。)

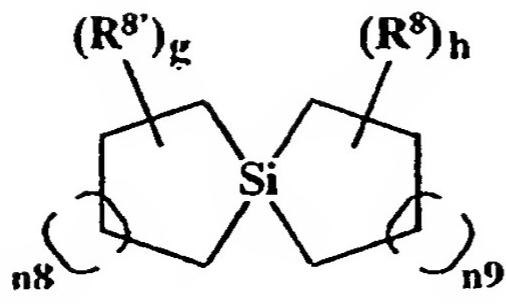
[化5]



(1-5)

(式(1-5)において、 R^6 は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、fは0～10の整数を表し、 R^6 が複数存在する場合、その R^6 は同一でも異なっていてもよい。)

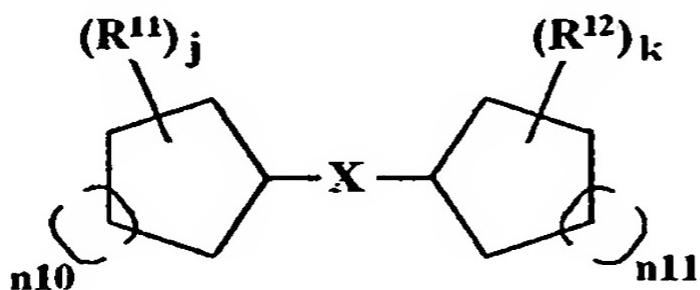
[化6]



(1-6)

(式(1-6)において、 R^8 および $R^{8'}$ は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、gおよびhはそれぞれ0～6の整数を表し、n8およびn9は1～3の整数を表す。)

[化7]



(1-7)

(式(1-7)において、 R^{11} および R^{12} は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、n10、n11はそれぞれ独立に1～3の整数を表し、j、kは0～6の整数を表し、 R^{11} および R^{12} がそれぞれ複数存在する場合、その R^{11} および R^{12} は同一でも異なっていてもよく、2つ以上の R^{11} が相互に結合して環構造を形成してもよく、または2つ以上の R^{12} が相互に結合して環構造を形成してもよく、Xは単結合、炭素数2～10の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の2価の脂環式炭化水素基を表す。)

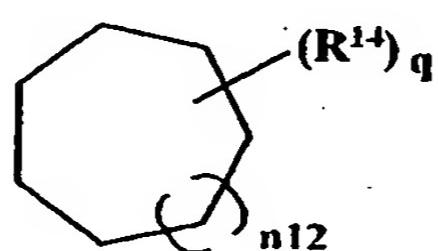
[化8]



(1-8)

(式(1-8)において、R¹³は炭素数2以上のアルキル基、炭素数3以上の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数2～3のフッ素置換炭化水素基を表し、pは1～6の整数を表し、R¹³が複数存在する場合、そのR¹³は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR¹³が相互に結合して環構造を形成してもよい。)

[化9]

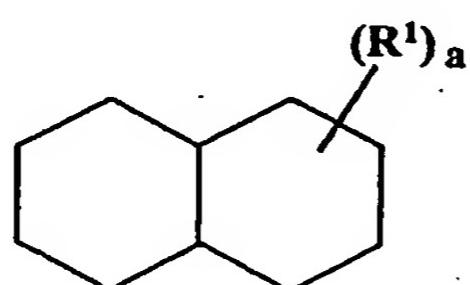


(1-9)

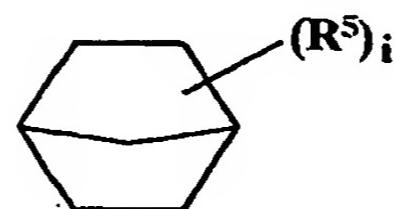
(式(1-9)において、R¹⁴は炭素数1～10の脂防族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、n₁₂は1～3の整数を表し、qは0～9の整数を表し、R¹⁴が複数存在する場合、そのR¹⁴は同一でも異なっていてもよい。)

[3] 前記式(1-1)で表される化合物が下記式(2-1)で表され、前記式(1-4)で表される化合物が下記式(2-2)で表されることを特徴とする請求項2記載の液浸露光用液体。

[化10]



(2-1)



(2-2)

(式(2-1)において、R¹は炭素数1～10の脂防族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、aは0～10の整数を表し、R¹が複数存在する場合、そのR¹は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR¹が相互に結合し

て環構造を形成してもよく、

式(2-2)において、R⁵は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、iは0～2の整数を表し、R⁵が複数存在する場合、そのR⁵は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR⁵が相互に結合して環構造を形成してもよい。)

- [4] 請求項1記載の液浸露光用液体であって、該液体を液膜の厚みが1mmになるようにして窒素雰囲気下で180秒間フォトトレジスト膜上に接触させたとき、接触前と接触後の液体の193nmにおける光路長1cm当たりの吸光度変化が0.05以下であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [5] 前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物が液浸露光用液体全体に対して95重量%以上含まれていることを特徴とする請求項1記載の液浸露光用液体。
- [6] 請求項1記載の液浸露光用液体であって、該液体の溶存酸素量が2ppm以下であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [7] 請求項1記載の液浸露光用液体であって、該液体の含有金属の総量が10ppb以下であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [8] 請求項7記載の液浸露光用液体であって、前記金属がリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、銅、カルシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛、ニッケルから選ばれた少なくとも1つの金属であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [9] 請求項1記載の液浸露光用液体であって、該液体の25°Cにおける粘度が0.01Pa.s以下であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [10] 請求項1記載の液浸露光用液体であって、波長193nmにおける屈折率が1.63以上であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [11] 請求項10記載の液浸露光用液体であって、波長193nmにおける光路長1mmあたりの放射線透過率が95%以上であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [12] 請求項3記載の液浸露光用液体であって、前記式(2-1)で表される化合物がtrans-デカヒドロナフタレンであり、波長193nmにおける光路長1mmあたりの放射線透

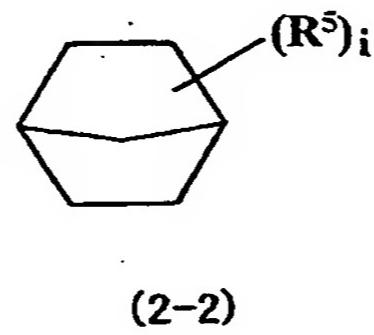
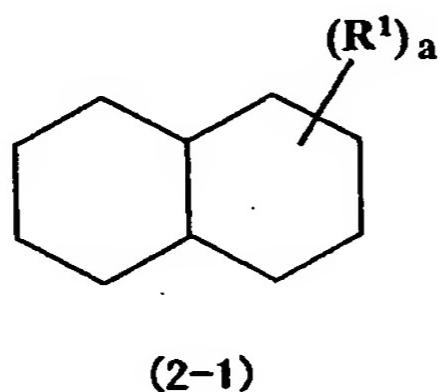
過率が95%以上、溶存酸素量が2 ppm以下であることを特徴とする液浸露光用液体。

- [13] 請求項12記載の液浸露光用液体であって、trans-デカヒドロナフタレン原料を窒素雰囲気下で濃硫酸洗浄および蒸留することにより得られる純度95重量%以上の液体であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [14] 請求項3記載の液浸露光用液体であって、前記式(2-2)で表される化合物がexo-テトラヒドロジシクロペンタジエンであり、波長193 nmにおける光路長1 mmあたりの放射線透過率が95%以上、溶存酸素量が2 ppm以下であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [15] 請求項14記載の液浸露光用液体であって、exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン原料を窒素雰囲気下で濃硫酸洗浄および蒸留することにより得られる純度95重量%以上の液体であることを特徴とする液浸露光用液体。
- [16] 請求項1記載の液浸露光用液体の製造方法であって、前記脂環式炭化水素化合物または珪素原子を環構造中に含む環式炭化水素化合物を含む液体を窒素雰囲気下で、濃硫酸洗浄工程および蒸留工程の少なくとも1つの工程を備えることを特徴とする液浸露光用液体の製造方法。
- [17] 露光ビームでマスクを照明し、投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して前記露光ビームで基板を露光する液浸露光方法であって、前記液体が請求項1記載の液浸露光用液体であることを特徴とする液浸露光方法。
- [18] 請求項17記載の液浸露光方法であって、前記基板上のレジスト膜表面に液浸用上層膜が形成され、該液浸用上層膜がアルカリ現像液に可溶であり、かつ請求項1記載の液浸露光用液体に不溶な樹脂成分を含有する液浸用上層膜であり、該アルカリ可溶性を付与するための置換基としてヘキサフルオロカルビノール基およびカルボキシル基の少なくとも1つの基を有することを特徴とする液浸露光方法。
- [19] 投影光学系のレンズと基板との間に満たされた液体を介して露光する液浸露光装置または液浸露光方法に用いられる液体の液浸露光使用時の汚染度を評価するための汚染度評価方法であって、
窒素雰囲気下で液浸露光用液体と前記基板上に形成されたフォトレジスト膜とを接

触させ、接触前と接触後の前記液体の波長193nmにおける吸光度変化を測定して比較することにより液浸露光用液体の汚染度を評価することを特徴とする液浸露光用液体の汚染度評価方法。

- [20] 下記式(2-1)または下記式(2-2)で表される化合物が95重量%以上含まれ、溶存酸素量が2ppm以下であることを特徴とする液浸露光液体組成物。

[化11]



(式(2-1)において、R¹は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、aは0～10の整数を表し、R¹が複数存在する場合、そのR¹は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR¹が相互に結合して環構造を形成してもよく、

式(2-2)において、R⁵は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～14の脂環式炭化水素基、フッ素原子、または炭素数1～3のフッ素置換炭化水素基を表し、iは0～2の整数を表し、R⁵が複数存在する場合、そのR⁵は同一でも異なっていてもよく、2つ以上のR⁵が相互に結合して環構造を形成してもよい。)

- [21] 請求項20記載の液体組成物であって、該液体組成物の含有金属の総量が10ppb以下であることを特徴とする液浸露光液体組成物。

- [22] 請求項20記載の液体組成物であって、前記式(2-1)で表される化合物がtrans-デカヒドロナフタレンであり、波長193nmにおける光路長1mmあたりの放射線透過率が95%以上であることを特徴とする液浸露光液体組成物。

- [23] 請求項20記載の液体組成物であって、前記式(2-2)で表される化合物がexo-テトラヒドロジシクロペンタジエンであり、波長193nmにおける光路長1mmあたりの放

射線透過率が95%以上であることを特徴とする液浸露光液体組成物。

- [24] 請求項20記載の液体組成物であつて、前記式(2-1)または式(2-2)で表される化合物を窒素雰囲気下で、濃硫酸洗浄および蒸留の少なくとも1つの方法により精製することを特徴とする液浸露光液体組成物。

条約第19条（1）に基づく説明書

補正後の請求の範囲1は、本件発明の液体がArFエキシマレーザーなどの液浸露光に使用されることを明確にした。引用例JP09-241214Aは顕微鏡に用いられる液浸油であり、油状物質である。引用例JP07-220990Aには具体的な液浸露光液体について開示されていない。引用例JP2001-326162Aは空気中に含まれる酸素除去に関する技術であり、液体中の酸素除去に関しては開示していない。引用例WO1999/049504A1は液浸媒体として純水を用いる例であり、本願の液浸露光液体とは含まれている不純物も異なる。引用例WO2003/016365A1および引用例WO2001/032739A1には液浸露光液体について開示されていない。